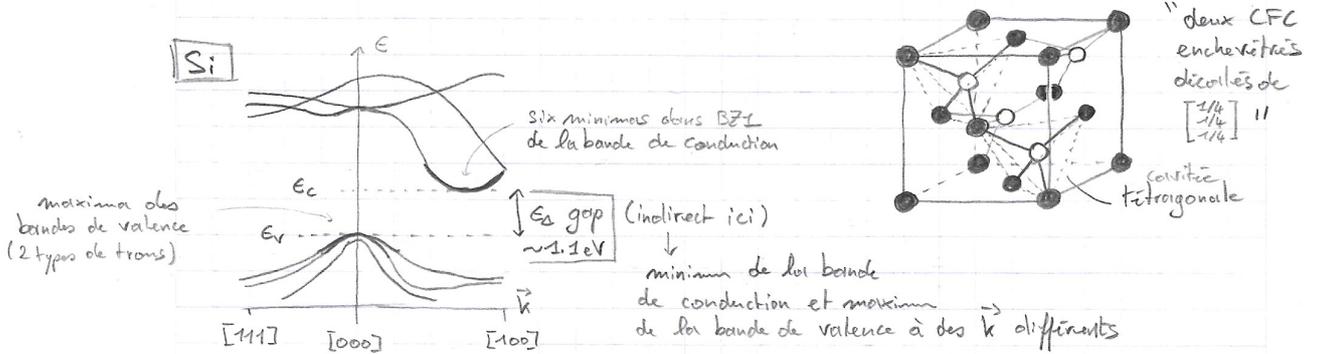


# Semi-conducteurs

- isolants avec un gap / bande interdite étroite :  $E_g \lesssim 2\text{eV}$  (convention)
- typiquement colonne IV : Si, Ge, Sn et (struct CFC diamant)
- et composés III-V : AsGa, InSb, InAs, InP, GaSb (structure blende)
- voire II-VI : HgTe, CdTe ...



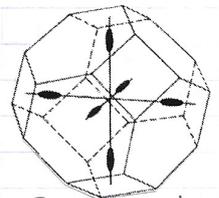
Isolants  $\Rightarrow$  bande de valence remplie, bande de conduction vide, aux excitations thermiques près

$\rightarrow$  seuls les états électroniques proches du min de BV jouent

$\rightarrow$  développement quadratique des relations de dispersion

$$E^{BV}(\vec{k}) \approx E_v - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{k_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}^*} \quad (\text{trous, } m_{\alpha}^* > 0)$$

$$E^{BC}(\vec{k}) \approx E_c + \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{k_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}^*} \quad (\text{électrons, } m_{\alpha}^* > 0)$$



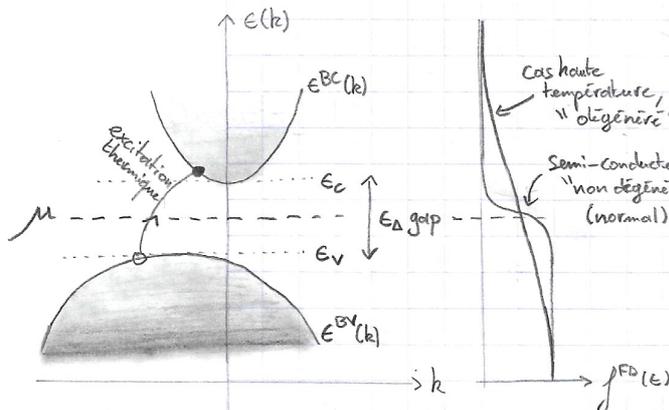
iso-énergie près des minima de la bande de conduction de Si

Dopage: impuretés naturellement présentes ajoutées au cristal qui jouent le rôle de donneurs / accepteurs d'électrons

$\hookrightarrow$  on va voir que les propriétés de conduction sont très sensibles aux impuretés, mais seulement à travers le potentiel chimique (dans une très bonne approx) sans changer la structure de bande et les densité d'états  $\eta_c(\epsilon)$  et  $\eta_v(\epsilon)$ .

## Relations générales sur le nombre de porteurs de charge

(qq soit le niveau d'impuretés)



propriétés du semi-cond  $\rightarrow$  électrons dans la BC, trous dans la BV

$\hookrightarrow$  il faut déterminer le # d'électrons  $n_e$  de la BC et le # de trous  $n_t$  de la BV

$$n_e = \int_{E_c}^{+\infty} d\epsilon \eta_c(\epsilon) f^{FD}(\epsilon) = \int_{E_c}^{+\infty} \frac{d\epsilon \eta_c(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (1)$$

$$n_t = \int_{-\infty}^{E_v} d\epsilon \eta_v(\epsilon) (1 - f^{FD}(\epsilon)) = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{d\epsilon \eta_v(\epsilon)}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}}$$

distrib. de trous

hypothèse du semi-conducteur "non-dégénéré" :  $\left\{ \begin{array}{l} \mu \text{ se trouve entre les deux bandes} \\ E_c - \mu \gg k_B T \text{ et } \mu - E_v \gg k_B T \end{array} \right.$

(pas d'ionisant car 25 meV  $\ll$  demi-eV)

(2)

Dans l'hypothèse du semi-conducteur "non-dégénéré", on a alors (2)

$$n_c = \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon \eta_c(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \approx e^{-\beta(\epsilon_c-\mu)} \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon \eta_c(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon-\epsilon_c)}, \text{ même chose avec } n_v$$

(car  $\mu - \epsilon \gg \mu - \epsilon_v \gg k_B T$ )

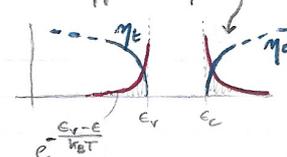
$$\Rightarrow \begin{cases} n_c(T) \approx n_c^0(T) e^{-\beta(\epsilon_c-\mu(T))} \\ n_v(T) \approx n_v^0(T) e^{-\beta(\mu(T)-\epsilon_v)} \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{avec } \begin{cases} n_c^0(T) = \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon \eta_c(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon-\epsilon_c)} \\ n_v^0(T) = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon \eta_v(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon_v-\epsilon)} \end{cases}$$

fonctions qui varient lentement avec T  
car borne = point où l'exponentielle s'annule  
domine l'intégrale,  
donc on peut approximer  $\eta(\epsilon)$  près de  $\epsilon_c, \epsilon_v$  par l'approx° parabolique

$$n_c^0 \stackrel{\text{parabol.}}{\sim} \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon-\epsilon_c} e^{-\beta(\epsilon-\epsilon_c)}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{f} e^{-f} df = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c}{\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}$$



$$\Rightarrow n_{c,v}^0(T) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_{c,v} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{2}{\lambda_{T,c,v}^3} \quad (4)$$

(avec  $m_{c,v}^3 \stackrel{\text{def}}{=} \det(m_{c,v}^*) = m_x^* m_y^* m_z^*$   
produit des valeurs principales de masse effective)

(si plusieurs minimums @  $\epsilon_c$ ,  $n_c = \sum_i n_c^{(i)} \rightarrow$  m forme avec  $m_c^{3/2} = \sum_i (m_c^{(i)})^{3/2}$ )

Ordres de grandeur :  $n_{c,v}^0 = \underline{2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}} \cdot \left(\frac{m_{c,v}}{m_e} \cdot \frac{T}{T_{\text{omb}}}\right)^{3/2}$   
de l'ordre de 1  $\rightarrow$  du maximum  $10^{19}$  porteurs /  $\text{cm}^3$ ,  
 $\ll n_{\text{cuivre}} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$

Loi d'action de masse (pour rien  $\Leftrightarrow$  trou + électron) :

$$n_c(T) n_v(T) = n_c^0 n_v^0 e^{-\beta(\epsilon_c-\mu(T) + \mu(T) - \epsilon_v)}$$

$$\Rightarrow \boxed{n_c(T) n_v(T) = n_c^0 n_v^0 e^{-\epsilon_A/k_B T}} =: n_i^2(T) \quad (5)$$

même sans connaître  $\mu(T)$ ,  
on a un lien entre  
les densités de porteurs de charge

( $\Delta$  en réalité,  $\epsilon_A$  dépend de T)

### Semi-conducteurs intrinsèques / purs

(difficiles à obtenir au début de l'étude des semi-cond  $\rightarrow$  résultats peu reproductibles)

$\hookrightarrow$  tous les électrons dans la BC viennent de trous dans la BV (électronneutralité)

$$\Rightarrow \boxed{n_v = n_c = n_i} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \boxed{n_i(T) = \sqrt{n_c^0 n_v^0} e^{-\frac{\epsilon_A}{2k_B T}}} = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \left(\frac{m_c}{m_e} \cdot \frac{m_v}{m_e}\right)^{3/4} e^{-\epsilon_A/50 \text{ meV}}$$

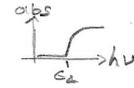
↑ pour "intrinsèque"  
dépend peu de T (7)

	$\epsilon_A/\text{eV}$	$m_c/m_e$	$m_v/m_e$	$\Rightarrow n_i(T_{\text{omb}})$	$\frac{3}{2} k_B T_{\text{omb}} \left  \ln \frac{m_c}{m_e} \right $
Si	1.12 (ind)	1.18	0.55	$3.1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$	0.027 eV $\ll \epsilon_A$ ✓
Ge	0.67 (ind)	0.55	0.29	$9.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	0.024 eV $\ll \epsilon_A$ ✓
InSb	0.16 (dir)	0.015	0.20	$1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.097 eV $\ll \epsilon_A$ $\Delta$

l'approx de semi-cond. non-dégénéré est douteuse pour InSb...

méthodes de mesure du gap  $\epsilon_\Delta$  :

- Conductivité avec T
- absorption des photons  $h\nu \geq \epsilon_\Delta$  (simple en gap direct, moins en indirect)
- STM - ARPES



Potentiel chimique : avec (3),  $e^{\beta\mu} = \frac{n_c}{n_c^0} e^{\beta\epsilon_c} = \frac{n_v}{n_v^0} e^{\beta\epsilon_v}$

$$\Rightarrow \beta\mu = \frac{1}{2} \ln \frac{n_v^0}{n_c^0} + \beta \left( \frac{\epsilon_v - \epsilon_c}{2} + \epsilon_c \right)$$

$$\stackrel{(*)}{=} \sqrt{\frac{n_v^0}{n_c^0}} e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_v)/2} e^{\beta\epsilon_c}$$

$$\stackrel{(**)}{=} \frac{3}{4} \ln \frac{m_v}{m_c} + \beta \frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2} \Rightarrow \mu(T) = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_v}{m_c} \quad (8)$$

correction en température

( $\Delta\mu_0$ ) ici n'est pas une vraie énergie de Fermi, il n'y a pas d'états à  $\epsilon_F$

À  $T=0$ , " $\epsilon_F = \mu(0)$ " est bien au milieu de la bande interdite, et tant que  $k_B T \left| \ln \frac{m_v}{m_c} \right| \ll \epsilon_\Delta$ , l'hypothèse de semi-conducteur "non-dégénéré" (2) est bien vérifiée

Conduction : on a vu que dans l'approx de semi-conducteur "non-dégénéré", la distribution de Fermi-Dirac se réduit à une distribution de Boltzmann, et les porteurs de charge sont dilués :  $n_{c,t} \ll N_{\text{atomes}}$  (de  $\geq 10$  ordres de grandeur)  $\Rightarrow$  le modèle de Drude / th. cinétique des gaz s'applique bien

↳ dont le principal problème est d'ignorer l'exclusion de Pauli dans les métaux

$$\vec{j} = \vec{j}_c + \vec{j}_t \quad \text{avec} \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}$$

$$\begin{cases} \rightarrow \sigma_c = n_c \frac{e^2 \tau_c}{m_c} > 0 \\ \rightarrow \sigma_t = n_t \frac{e^2 \tau_t}{m_t} > 0 \end{cases} \Rightarrow \sigma_{\text{tot}} = \sigma_c + \sigma_t = e^2 \left( \frac{n_c \tau_c}{m_c} + \frac{n_t \tau_t}{m_t} \right)$$

(voir fiche sur la conduction)

(se retrouve dans un modèle de Drude :  $\vec{j}_c = -en_c \vec{v}_c$ , frottement en  $-\frac{m}{\tau} \vec{v}$  et force élec  $\pm e\vec{E}$ )

mobilité :  $\sigma_{c,t} = n_{c,t} e \mu_{c,t}$  ( $\mu = \frac{e\tau}{m}$ )  
la mobilité varie souvent comme une loi de puissance avec T (défauts cristallins, phonons)

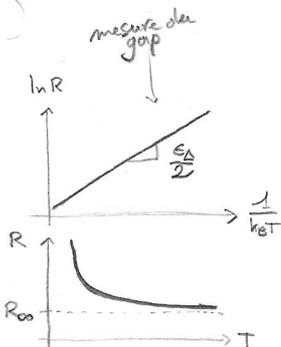
$\rightarrow n_c \propto e^{-\frac{\epsilon_c - \mu}{k_B T}}$  domine totalement les variations en température

À température ambiante, les phonons dominent, et  $\mu \propto T^{-3/2}$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{tot}} = e \cdot (n_c \mu_c + n_t \mu_t) = e n_i(T) (\mu_c + \mu_t) \propto \frac{\sqrt{n_c^0 n_t^0}}{T^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon_\Delta}{2k_B T}} T^{-3/2}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \sigma_{\text{tot}} \propto e^{-\frac{\epsilon_\Delta}{2k_B T}} & (9) \\ R \propto e^{\frac{\epsilon_\Delta}{2k_B T}} \end{cases}$$

Ge :  $\mu_c = 3900 \text{ cm}^2/\text{V.s}$   $\Rightarrow \sigma_{\text{Ge}}(300\text{K}) = 0.79 \Omega^{-1}/\text{m}$   
@T\_amb  $\mu_t = 1800 \text{ cm}^2/\text{V.s}$   $\ll \sigma_{\text{métal}} \sim 10^7 \Omega^{-1}/\text{m}$



## Semi-conducteurs dopés

Puisque  $n_i \ll N_{\text{atomes}}$ , les impuretés dans le cristal, même en très faible concentration (sub-ppm) peuvent radicalement changer la densité de porteurs de charges par injection d'électrons/trous.

### 3. Semi-conducteurs dopés

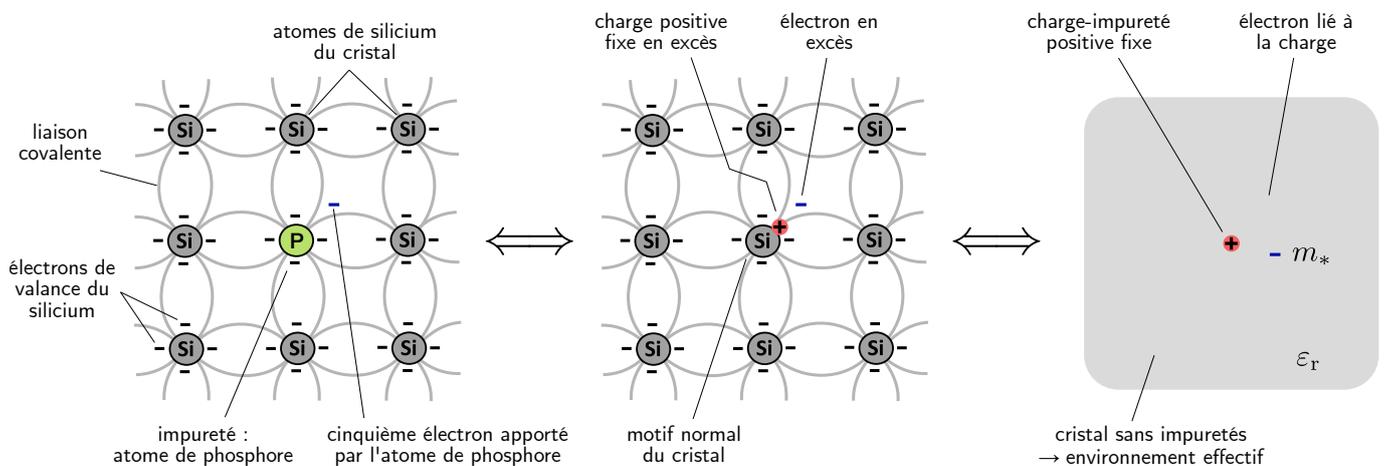
Puisque  $n_i \ll n_{\text{atomes}}$ , les impuretés dans le cristal — même en très faible concentration (sub-ppm) — peuvent radicalement changer les densités de porteurs de charge par injection d'électrons ou de trous, et donc les propriétés de conduction.

Le dopage est un ajout volontaire et contrôlé d'impuretés dans le cristal. Ce sont souvent des éléments proches chimiquement que l'on substitue aux atomes du cristal, rajoutant des électrons ou des trous par rapport au semi-conducteur pur :

- **dopage N** : Les impuretés sont des atomes avec *un électron de valence de plus* que les atomes du cristal pur, typiquement<sup>1</sup>  $Z_{\text{dopant}} = Z_{\text{cristal}} + 1$ . On peut alors considérer cette impureté comme un motif normal du réseau, plus une charge-impureté positive fixe et un électron en excès :

$$\{\text{impureté substituée dans cristal}\} \Leftrightarrow \{\text{cristal pur} + \text{ion}^{1+} + e^{-}\} \Leftrightarrow \{\text{cristal pur} + \text{atome } Z=1\}$$

On dit que l'impureté est un *donneur d'électron*. Exemples : Si dopé à P, As ou Sb, Ge dopé à As, Ga As dopé à Si (amphotère; si substitue un Ga).



**Figure 1.** Équivalence  $\{\text{impureté substituée dans cristal}\} \Leftrightarrow \{\text{cristal pur} + \text{ion}^{1+} + e^{-}\}$  illustré avec du silicium dopé à au phosphore (dopage n).

- **dopage P** : Les impuretés sont des atomes avec *un électron de valence de moins* que les atomes du cristal pur, typiquement  $Z_{\text{dopant}} = Z_{\text{cristal}} - 1$ . On peut alors considérer cette impureté comme un motif normal du réseau, plus une charge-impureté négative fixe et un électron en manque (trou) :

$$\{\text{impureté dans cristal}\} \Leftrightarrow \{\text{cristal pur} + \text{ion}^{1-} + \text{trou}\} \Leftrightarrow \{\text{cristal pur} + \text{anti-atome } Z=1\}$$

On dit que l'impureté est un *accepteur d'électron*, ou *donneur de trous*. Exemples : Si dopé à B ou Ga, Ge dopé à Ga, Ga As dopé à Si (amphotère; si substitue un As).

Étudions un semi-conducteur dopé p, Si dopé P pour fixer les idées<sup>2</sup>. On se limite au *shallow doping*. Si on néglige la différence de structure de cœur entre Si et P, on peut voir le cristal impur comme un cristal pur de Si où sont présent des charges positives fixes disposées irrégulièrement, et des électrons en excès (le tout reste neutre, bien évidemment). Ces paires  $\{\text{ion}^{1+} + e^{-}\}$  peuvent être vues comme des atomes  $Z=1$ , mais contrairement à un atome d'hydrogène, l'électron est *dans l'environnement du cristal* de silicium :

- l'électron étant peu lié, l'orbitale est large, et l'interaction coulombienne est alors **écrantée**, ce qui se traduit par une constante diélectrique  $\epsilon$  élevée ( $\epsilon_r$  entre 10 et 20 typ., parfois 100 ou plus); c'est une conséquence du faible gap du semi-conducteur<sup>3</sup>

1. Mais pas toujours : il suffit qu'il y ait un électron *de valence* en plus, par exemple du Si dopé à l'As (en dessous de P dans le tableau des éléments). Dans ce cas, on a plutôt  $\text{As} \Leftrightarrow \text{Ge} + \text{ion}^{1+} + e^{-}$ . La différence est que le "cristal pur" effectif est maintenant un cristal de silicium avec un peu de germanium, ce qui ne change pas grand chose car Ge est isovalent à Si, ce qui ne change pas drastiquement les propriétés de conduction.

2. En réalité, Si ou Ge ne sont pas de très bons exemples, car le minimum de bande est non-isotrope et dégénéré. On a alors affaire un atome d'hydrogène déformé en ellipse. Ça introduit un couplage vallée-orbite, splittant les niveaux.

– l'électron est aussi **soumis au potentiel cristallin** : son équation de Schrödinger est

$$(\mathbf{H}_{\text{cristal}} + \mathbf{V}_{\text{défaut}}) \Psi = E \Psi \quad \text{avec} \quad \mathbf{V}_{\text{défaut}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon^2 r}$$

ou  $\mathbf{H}_{\text{cristal}}$  est le hamiltonien à un électron du cristal pur. Pour résoudre ce problème, on construit un paquet d'ondes de Bloch (ou de fonctions de Wannier). Y apparaît la relation de dispersion du cristal  $\epsilon(\vec{k})$  à la place de la relation de dispersion libre  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ . Dans l'*approximation de la masse effective*, on développe  $\epsilon(\vec{k}) \approx \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*}$  près d'un extrémum<sup>4</sup>, et on a alors affaire à un électron libre avec une masse effective  $m_*$ , typiquement  $0.1 m_e$

Les niveaux d'énergie de cet atome effectif sont alors

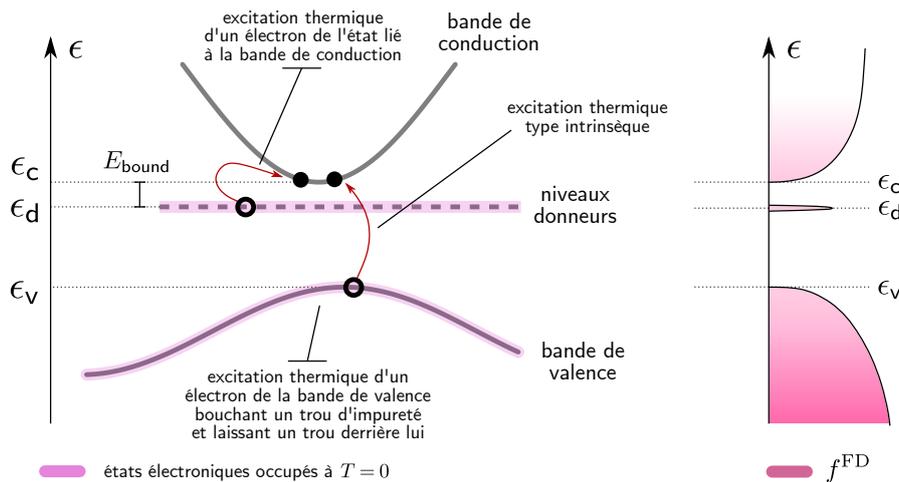
$$\mathcal{E}_n = -\frac{\mathcal{E}_{\text{bound}}}{n^2} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_{\text{bound}} = \frac{m_* e^2}{8 \epsilon_r^2 \hbar^2} = \frac{m_*}{\epsilon_r m_e} \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (\approx 30 \text{ meV pour Si dopé au P})$$

et rayon de Borh du fondamental est  $r_0 = \frac{\epsilon_r m_e}{m_*} \cdot r_B$  (souvent  $> 30 \text{ \AA}$ , parfois plusieurs centaines d' $\text{\AA}$   $\rightarrow$  *grand* (shallow doping), justifiant la modélisation par une constante diélectrique macroscopique). Dans la suite, pour simplifier, on oublie les niveaux  $\mathcal{E}_n$  pour  $n \neq 0$  : un électron est soit lié, soit non lié au donneur. La bande de valence étant complète, l'électron non lié se balade dans la bande de conduction, et l'énergie de liaison  $\mathcal{E}_{\text{bound}}$  se mesure donc par rapport au bas de la bande de conduction,  $\epsilon_c$ . Les états liés aux impuretés sont donc à une énergie  $\epsilon_d$  (pour "donneur")

$$\boxed{\epsilon_d = \epsilon_c - \mathcal{E}_{\text{bound}} \quad \text{avec} \quad \epsilon_\Delta \gg \mathcal{E}_{\text{bound}} \sim k_B T_{\text{amb}}} \quad (10)$$

L'électron est certes lié au défaut, mais très peu  $\rightarrow$  de l'ordre de  $k_B T_{\text{amb}}$   $\rightarrow$  **l'électron est facilement excité thermiquement** vers la bande de conduction (et est alors libre de conduire). C'est pour ça qu'on parle de *donneurs d'électrons*. De plus,  $\mathcal{E}_{\text{bound}}$  est souvent *faible par rapport au gap*  $\epsilon_\Delta$ . On comprend déjà que le taux d'ionisation des impuretés influence fortement les propriétés du matériau.

Ces états additionnels sont spatialement peu denses (et irréguliers) et n'intergissent pas dans une première approximation  $\rightarrow$  ils *ne dispersent pas* (pas de dépendance  $\epsilon_d(k)$ ). En outre, la structure de bande du cristal n'est que peu affectée par les dopants tant que leur densité est faible ( $\ll n_{\text{atomes}}$ , autrement on parle de *heavy doping*, et la bande de valence/conduction peut être distordue, en particulier  $\epsilon_\Delta$  modifiée).



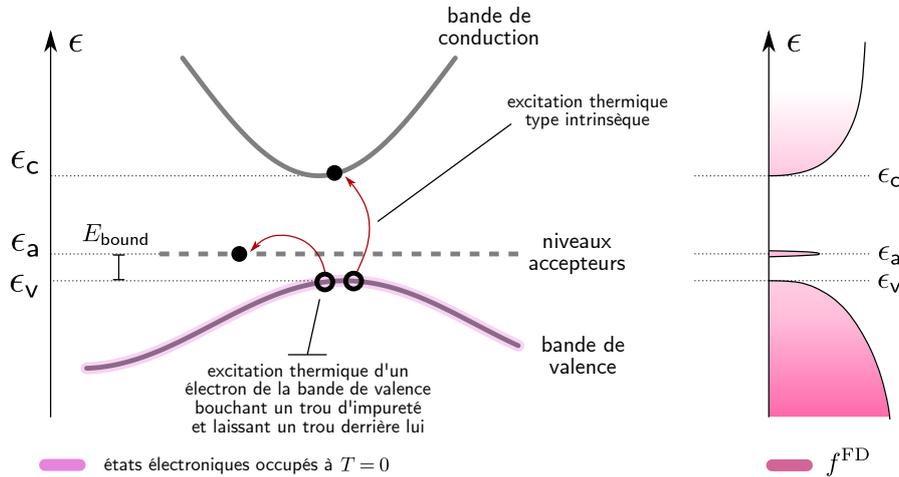
**Figure 2.** Structure de bande d'un semi-conducteur dopé N et excitations/ionisations. Apport de niveaux à  $\epsilon_d$  par le dopage N, sous la bande de conduction vide. À droite, densité d'états électroniques.

- Bande interdite large  $\rightarrow$  isolant, distribution électronique rigide, peu déformable, écrantant peu ( $\epsilon_r$  faible)
- 3. Pas de bande interdite  $\rightarrow$  métal, distribution électronique libre (conducteur), écrantant parfaitement ( $\epsilon_r = \infty$ )
- Bande interdite étroite  $\rightarrow$  intermédiaire, écrantage fort mais pas total ( $\epsilon_r$  grand)
- 4. C'est le cas si (pour un dopage n) le minimum de la bande de conduction est isotrope, non-dégénéré et parabolique. C'est le cas pour les semi-conducteurs de type blende (In Sb, Ga As...) mais pas pour le Si ou le Ge. Les conclusions restent en grande partie valables. Le développement autour de  $k=0$  est justifié car le paquet d'onde est étendu  $r_0 \gg a_{\text{cristal}}$  dans l'espace réel, donc peu étendu dans l'espace des  $k$ .

De façon similaire, dans le cas d'un dopage P, le défaut d'électron (trou) se lie à la charge négative fixe (ou les électrons sont repoussés) avec une énergie  $\mathcal{E}_{\text{bound}}$  (45 meV pour Si dopé B). Les trous non liés se baladent dans la bande de valence (et  $\epsilon_{\text{trou}} = -\epsilon_{\text{électron}}$ ), les impuretés apportent des états électroniques au dessus du haut de la bande de valence, à une énergie  $\epsilon_a$  (pour "accepteur")

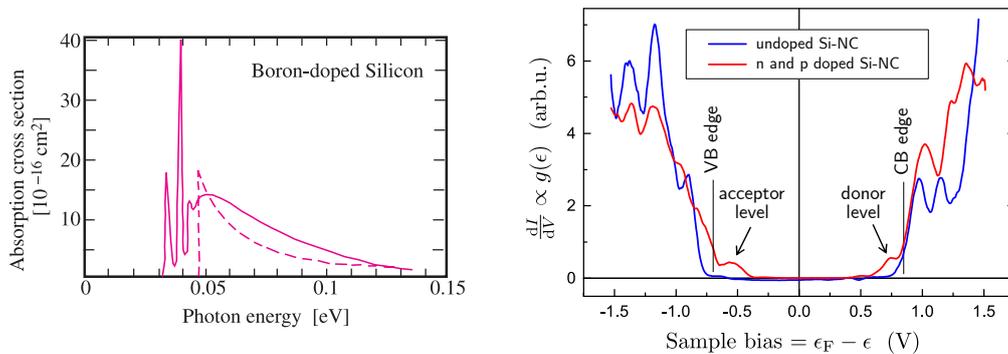
$$\epsilon_a = \epsilon_v + \mathcal{E}_{\text{bound}} \quad \text{avec} \quad \epsilon_{\Delta} \gg \mathcal{E}_{\text{bound}} \sim k_B T_{\text{amb}} \quad (11)$$

Le trou peut facilement s'exciter thermiquement. En termes électroniques, il n'y a pas besoin de beaucoup d'énergie pour qu'un électron de la bande de valence rende visite au défaut négatif (répulsion faible), libérant de la place dans l'embouteillage de valence pour un courant (de trous).



**Figure 3.** Structure de bande d'un semi-conducteur dopé P et excitations/ionisations. Apport de niveaux à  $\epsilon_a$  par le dopage P, au dessus de la bande de conduction remplie. À droite, densité d'états électroniques.

Les niveaux donneurs/accepteurs étant proche de la BC/BV ( $\epsilon_{\Delta} \gg \mathcal{E}_{\text{bound}}$ ), à moins que la concentration des impuretés soit très faible, elles sont source de porteurs de charge largement plus importantes que l'excitation intrinsèque (paire électron-trou).



**Figure 4.** Quelques mesures directes des niveaux apportés par les dopants. [à droite, Fundamentals of Semiconductors, appendix A, Optical Spectroscopy of Shallow Impurity Centers (p.569)] Spectre de photoionisation / absorption de l'atome  $\{\text{ion}^{1+} + e^{-}\}$  à température d'He liq. En pointillés, courbe théorique de photoionization (modèle hydrogénoïde). Les pics d'excitation correspondent à ceux d'un hydrogénoïde @  $\mathcal{E}_{\text{bound}} = 0.046$  eV. [à gauche, DOI: 10.1039/C7NR06257E] Courbe STM  $dI/dV(V)$  ( $\rightarrow$  densité d'états  $g(\epsilon)$ ) d'un nanocristal (5 nm) de Si co-dopé vs. non dopé.

### 3.1. Populations dans un semi-conducteur dopé N

On note  $n_d^0$  la densité d'impuretés donneurs et  $n_d^+$  la densité de *donneurs ionisés*. Puisque qu'un électron d'un donneur ionisé se balade dans la bande de conduction, ils s'ajoutent aux électrons des paires électron/trou de type intrinsèque (6), et l'électronneutralité s'écrit

$$n_c = n_t + n_d^+ \quad (12)$$

Pour lier  $n_c$  à  $n_t$ , il suffit d'utiliser la loi d'action de masse (5) :  $n_t n_c = n_i^2 = n_c^0 n_t^0 e^{-\beta \epsilon_{\Delta}}$ .

Pour lier  $n_c$  à  $n_d^+$ , on détermine  $n_d^+$  par la statistique du niveau électronique discret, dans laquelle on élimine

$\mu$  grâce à (3). Le niveau  $\epsilon_d$  étant un niveau de fermion de spin  $1/2$ , la probabilité qu'il soit occupé (c'est-à-dire que le défaut soit non ionisé) est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$n_d^0 - n_d^+ = \langle n_d^{\text{lié}} \rangle = \frac{2_{\uparrow\downarrow} n_d^0}{e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1}$$

Mais il y a un hic : cette statistique suppose qu'un défaut peut accepter deux électrons, alors que la répulsion coulombienne empêche cette double occupation. Et on ne peut pas juste oublier le  $2_{\uparrow\downarrow}$ , il faut revenir à la fonction de partition pour voir l'effet de cette corrélation. En général, on a (voir §[todo])

$$\langle n_d^{\text{lié}} \rangle = n_d^0 \frac{1}{1/g_d e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1} \quad (13)$$

Souvent, à température ambiante,  $g_d = 1/2$  (alors que souvent,  $g_a = 2$  ou  $4$  pour les accepteurs). En éliminant  $\mu$  grâce à  $n_c = n_c^0 e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} = n_c^0 e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)} e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_d)}$ ,

$$n_d^+ = \left( 1 - \frac{1}{1/g_d e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1} \right) n_d^0 = \frac{n_d^0}{1 + g_d e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}} = \frac{n_d^0}{1 + g_d \frac{n_c}{n_c^0} e^{\beta(\epsilon_c - \epsilon_d)}}$$

Au final, depuis (12), on obtient une équation ayant pour seule inconnue  $n_c$  :

$$n_c = \frac{n_c^0 n_t^0 e^{-\beta\epsilon_\Delta}}{n_c} + \frac{n_d^0}{1 + n_c \frac{g_d}{n_c^0} e^{\beta\mathcal{E}_{\text{bound}}}} \quad (14)$$

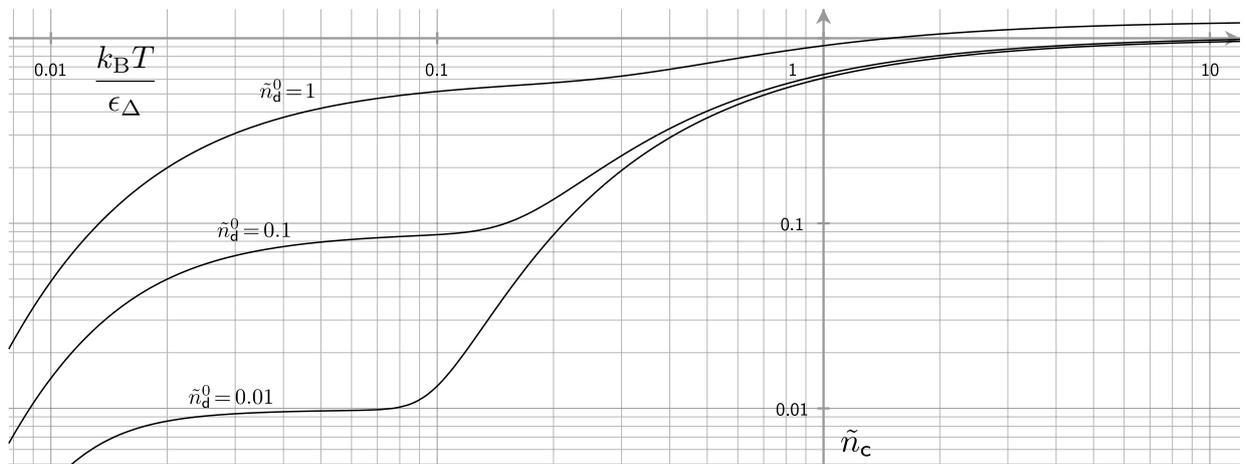
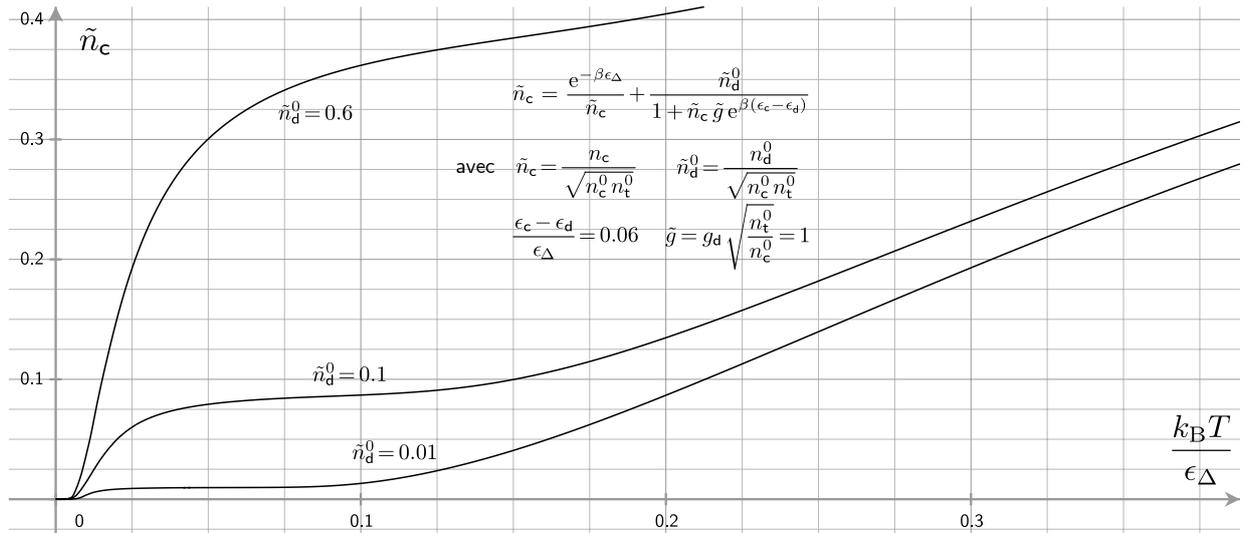


Figure 5. Nombre d'électrons  $n_c$  dans la bande de valence d'un semi-conducteur dopé N en fonction de la température, et pour trois concentrations de d'impuretés  $n_d^0$ , à  $\mathcal{E}_{\text{bound}}/\epsilon_\Delta = 0.06$  fixé.

En regardant les deux termes exponentiels de (14), on identifie immédiatement trois régimes :

- $k_B T \gtrsim \epsilon_\Delta \gg \mathcal{E}_{\text{bound}}$  : clairement, tous les défauts sont ionisés ( $n_d^+ \simeq n_d^0$ ), et on a alors

$$n_c \simeq \frac{n_i^2}{n_c} + n_d^0$$

Pour un dopage faible ( $n_d^0 \ll \sqrt{n_c^0 n_t^0}$ ), on a simplement  $n_c \simeq n_i(T) \simeq n_t$  → **régime intrinsèque** : les paires électron-trou thermiques dominant.<sup>5</sup>

Pour un dopage fort ( $n_d^0 \gtrsim \sqrt{n_c^0 n_t^0}$ ), on a  $n_c \simeq \left(1 + \left(\frac{n_i}{n_d^0}\right)^2\right) n_d^0$ .

- $\epsilon_\Delta \gg k_B T \gtrsim \mathcal{E}_{\text{bound}}$  (typiquement température ambiante pour Si ou Ge à dopages usuels). La contribution intrinsèque est négligeable : c'est le **régime extrinsèque**, et

$$n_c \simeq \text{intr.} + \frac{n_d^0}{1 + n_c \frac{g_d}{n_c^0} e^{\beta \mathcal{E}_{\text{bound}}}} \Rightarrow n_c \simeq \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 n_d^0 \frac{g_d}{n_c^0} e^{\beta \mathcal{E}_{\text{bound}}}}}{2 \frac{g_d}{n_c^0} e^{\beta \mathcal{E}_{\text{bound}}}} \quad (15)$$

Cette expression décrit bien les plateaux et même toute la partie  $k_B T \ll \epsilon_\Delta$ . La valeur du **plateau** est

$$n_c^{\text{extr}} = \frac{n_c^0}{2 g_d} \left( \sqrt{1 + 4 n_d^0 \frac{g_d}{n_c^0}} - 1 \right) \quad (16)$$

et à faible dopage ( $n_d^0 \ll n_c^0$ ), on a simplement  $n_c^{\text{extr}} \simeq n_d^0$ , qui est la densité de donneurs.

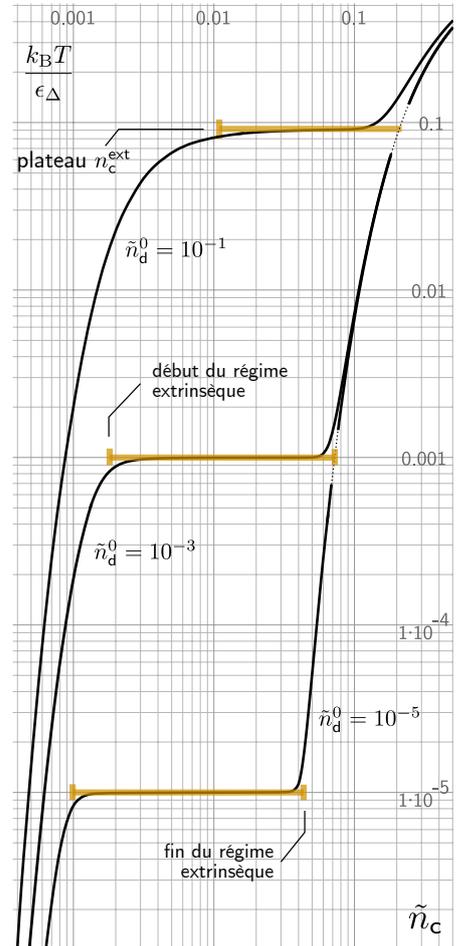
C'est le régime le plus intéressant pour les applications car le nombre de porteurs de charge est à peu près fixe, et contrôlée par le dopage → modulation et contrôle des propriétés électriques à volonté.

Le régime extrinsèque débute à une température telle que le développement basse température dans (15) ne devienne plus valide, c'est-à-dire (à faible dopage)  $4 n_d^0 \frac{g_d}{n_c^0} e^{\beta \mathcal{E}_{\text{bound}}} \approx 1$ , ou encore

$$k_B T|_{\text{extrinsèque}} \gtrsim \mathcal{E}_{\text{bound}} \cdot \left( \ln \frac{n_c^0}{n_d^0} \right)^{-1}$$

D'autre part, la contribution des porteurs intrinsèques est négligeable (régime pas intrinsèque) jusqu'à ce que  $n_c^{\text{extr}} \simeq n_d^0 \approx n_i$ , c'est-à-dire

$$k_B T|_{\text{extrinsèque}} \lesssim \epsilon_\Delta \cdot \left( \ln \frac{n_c^0 n_t^0}{(n_d^0)^2} \right)^{-1}$$



- $k_B T \ll \mathcal{E}_{\text{bound}}$  : les électrons sont essentiellement liés aux donneurs, seule une petite fraction est ionisée, contribuant à  $n_c$  : c'est le **régime basse température**. On a simplement

$$n_c \simeq \sqrt{\frac{n_d^0 n_c^0}{g_d}} e^{-\frac{\mathcal{E}_{\text{bound}}}{2 k_B T}} \quad (17)$$

En réalité, à basse température, c'est toujours plus compliqué, et il y a d'autres régimes : il faut prendre en compte l'effet des liaisons multiples, des niveaux  $\mathcal{E}_{n \neq 0} \dots$

5. En général,  $n_c^2 - n_d^0 n_c - n_i^2 \simeq 0$  donc  $2 n_c \simeq n_d^0 + \sqrt{(n_d^0)^2 + 4 n_i^2}$ . En dopage faible, on a alors  $n_c \simeq n_i(T) + \frac{n_d^0}{4}$ .